

BN

# JAPANESE PATENT OFFICE -- Patent Abstracts of Japan

Publication Number: 08176527 A

Date of Publication: 1996.07.09

Int.Class: C09K 3/00

Date of Filing: 1994.12.22

Applicant: MITSUBISHI MATERIALS CORP

Inventor: HONDA TSUNETOSHI

AZUMA AKIKO

NISHIHARA AKIRA

ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL  
COMPOSITION FOR TREATING SURFACE

## Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition capable of imparting an excellent antimicrobial property based on guanidyl groups to various materials over long periods, and especially capable of persisting the antimicrobial effect on metals and resin molded products to which the application of antimicrobial agents has been difficult.

CONSTITUTION: This surface-treating composition for imparting antibacterial and antifungal properties to the surfaces of materials comprises (I) 100 pts.wt. of a coating film-forming component comprising a silicon compound, titanium compound or zirconium compound having at least two alkoxy groups and (II) 0.1-50 pts.wt. of a hydrophilic inorganic powdery material whose surface is treated with a guanidyl group-containing alkoxysilane and/or a guanidyl group-containing polysiloxane. The hydrophilic inorganic powdery material is preferably silica, alumina, zinc oxide or titanium dioxide having an average particle diameter of <0.1μm. The surface treating composition may further contain one or more kinds of (III) an alcohol, (IV) a crosslinking accelerator, and (V) water.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176527

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 K 3/00	R			
A 01 N 55/00	E			
C 09 D 5/14	PQM			
183/04	PMT			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-320352	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月22日	(72) 発明者	本田 常俊 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	東 彰子 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	西原 明 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 抗菌防黴性表面処理組成物

(57) 【要約】

【構成】 (1) 少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物からなる皮膜形成成分 100重量部、および(2) グアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシリコサンで表面処理された親水性無機粉末 0.1~50重量部からなる、材料表面に抗菌防黴性を付与するための表面処理組成物。好適には、親水性無機粉末は、平均粒子径0.1 μm以下のシリカ、アルミナ、酸化亜鉛または酸化チタンである。この表面処理組成物はさらに、(1) アルコール、(2) 架橋促進剤、および(3) 水のうち1種もしくは2種以上の成分を含有してもよい。

【効果】 種々の材料に、グアニジル基に基づく優れた抗菌性を長期間にわたり付与できる。特に、これまで抗菌剤の適用が難しかった金属や樹脂成形品に対しても抗菌効果を持続できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 少なくとも2個のアルコキシ基を有する、ケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物100重量部、および(ii) グアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサンで処理された親水性無機粉末0.1~50重量部からなる、材料表面に抗菌防黴性を付与するための表面処理組成物。

【請求項2】 親水性無機粉末が、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛または酸化チタンである請求項1記載の表面処理組成物。

【請求項3】 親水性無機粉末が、平均粒子径0.1 μm以下のシリカ、アルミナ、酸化亜鉛または酸化チタンである、透明性に優れた被膜を形成しうる請求項1または2に記載の表面処理組成物。

【請求項4】 さらに、(i) アルコール、(ii) 架橋促進剤、および(iii) 水からなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の成分を含有する請求項1~3のいずれかに記載の表面処理組成物。

【請求項5】 (i) 少なくとも2個のアルコキシ基を有する、ケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物100重量部、および(ii) グアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサンで処理された親水性無機粉末0.1~50重量部からなる表面処理組成物で表面処理された抗菌防黴性物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、材料表面に抗菌防黴性(以下、単に抗菌性といふことがある)を付与するための表面処理組成物に関する。この表面処理組成物は、種々の材料、例えば繊維や織物、紙、建材やコンクリート、ガラス、金属その他の無機物、合成および天然樹脂等に抗菌防黴性を付与することができる。特に、金属や樹脂成形体の表面に適用して持続性に優れた抗菌防黴性を付与する透明塗料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、広範な分野で抗菌性製品が注目され、材料に持続的な抗菌性を付与する試みがなされている。これまでの抗菌性付与方法としては、繊維やプラスチック等の種々の材料に無機系抗菌剤を練り込む方法、あるいは繊維や織物、紙などの表面を抗菌性成分を有するシランあるいはポリシロキサン化合物で処理する方法がある。

【0003】 無機系抗菌剤を練り込む方法としては、合成繊維等に銀のような抗菌性金属を担持した無機粉末を練り込み、持続的に抗菌性を付与する方法が提案されている。しかし、この方法は抗菌剤が材料の内部に入り込んでしまうため抗菌効果が低下し効率が悪い上、練り込みが可能な材料にしか適用できず使用対象が限定される。例えば天然繊維などには応用できない。さらに、銀イオンは人体に有害であるとされ、これが溶出して抗

2

効果が発現されることは好ましくない。

【0004】 有機系の抗菌剤としては、クロロヘキシジン、第4級アンモニウム塩等の含窒素化合物があるが、可溶性のものが多くまた耐熱性に乏しいことから、単独では練り込みあるいは表面処理に使用して、持続的な抗菌性を付与することは困難である。

【0005】 また、材料を表面処理することによって抗菌性を持続的に付与できる抗菌防黴剤(以下、単に抗菌剤といふことがある)として、本発明者らは先に、グアニジル基を有するアルコキシシランおよびポリシロキサン化合物を提案した(特開平6-239877号公報、特開平6-192428号公報)。これらの抗菌剤は、材料表面との反応性に優れる、あるいは材料表面に高分子膜を形成するため、繊維、織物、紙、建材、コンクリート等に対して持続的な抗菌性を付与できるが、金属や合成樹脂に対しては表面への結合性、密着性が得にくいため、効果の持続性が十分でない。従って、金属や合成樹脂に適用した場合にも抗菌効果が持続する表面処理剤が望まれる。

## 【0006】

20 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、種々の材料に表面処理することにより好ましい抗菌性を付与することが可能であり、効果の持続性が高い表面処理組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、抗菌性成分であるグアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサン化合物で処理したシリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン等の親水性無機粉末と、成膜成分としての少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物とからなる組成物で、抗菌性付与の対象である材料を表面処理することにより達成しうる。

【0008】 すなわち、本発明の要旨は、(i) 少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物100重量部、および(ii) グアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサンで処理された親水性無機粉末0.1~50重量部からなる、材料表面に抗菌防黴性を付与するための表面処理組成物にある。

40 【0009】 さらに、本発明は、上記表面処理組成物で表面処理された抗菌防黴性物品にも関する。

【0010】 本発明では、抗菌剤としてグアニジル基を有するアルコキシシランおよび/またはポリシロキサンを使用し、抗菌剤との結合性、密着性に優れる担体としてシリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタンのような親水性無機粉末を、あらかじめ抗菌剤で表面処理しておく。こうして得られた、抗菌性成分が固定された親水性無機粉末を、少なくとも2個のアルコキシ基を有するケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物(以下、アルコキシド化合物といふ場合がある)からな

る膜形成成分と共に、材料表面に塗膜としてコーティングすることによって、従来、持続的に薬剤を固着させることの難しかった材料にも、効率よく持続的な抗菌性を付与することができる。上記アルコキシド化合物は、アルコキシ基の加水分解により架橋結合を生じ、膜を形成するものである。このアルコキシド化合物は、抗菌剤が固定された粉末成分が存在しても成膜性に優れ、安定した膜を形成するため、抗菌剤を含有する粉末を材料表面に良好に保持できる。しかも、膜表面に多数の細孔を有するため、抗菌性成分を含有する粉末と細菌類とが接触しやすく、抗菌効果が大きい。また、抗菌性成分は粉末に吸着あるいは結合しているため、抗菌効果を持続して発揮することができる。

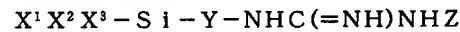
【0011】本発明表面処理組成物の成分(D)で使用する親水性無機粉末としては、表面に親水性基を有している無機粉末であれば特に限定されないが、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物が好ましい。

【0012】使用する親水性無機粉末成分は、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子であると、単位重量あたりの表面積が大きくなることから、抗菌剤を吸着、結合させる上で有利である。また、このような超微粒子は可視光の透過を妨げないことから塗膜に透明性が得られ、フィルムやガラスなど透明性が要求される種々の用途において好ましい。

【0013】この平均粒子径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の親水性無機粉末が、酸化亜鉛または酸化チタンからなるものである場合には、可視光域での透明性に加えて紫外線遮断能も有している。従ってガラスや繊維などにおいて、紫外線遮断能が要求される場合の抗菌性付与に有利である。

【0014】本発明表面処理組成物の成分(D)で使用する抗菌剤は、グアニジル基を有するアルコキシランおよび/またはグアニジル基を有するポリシロキサン化合物である。これらは単独で材料の表面処理に使用しても、材料表面との反応性に優れていたり、高分子の膜を材料表面に形成するため、繊維や織物、紙、建材やコンクリートなどの材料に持続的な抗菌性を付与することができるが、本発明によれば、さらに金属や合成樹脂に対しても抗菌性の保持効果が高い。グアニジル基を有するアルコキシラン、グアニジル基を有するポリシロキサン化合物では、グアニジル基により抗菌性が発揮される。

【0015】グアニジル基を有するアルコキシランとしては下記一般式：



で示されるアルコキシランが好適である。上記式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  のアルキル基（例、メチル基、エチル基）またはアルコキシ基（例、メトキシ基、エトキシ基）を意味し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  の少なくとも1つ、好ましくは2つ以上が $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  のアルコキシ基である。Y

は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルキレン基を意味し、 $\text{Z}^1$  は $-\text{CN}$  または $-\text{C}(=\text{NH})\text{NHZ}^2$  を意味し、 $\text{Z}^2$  は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルキル基、置換または非置換のフェニル基を意味する。 $\text{Z}^2$  の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル、エイコシル基などがあり、フェニル基はフッ素や塩素などのハロゲン、トリフルオロメチル基等で置換されていてよい。上記アルコキシランはグアニジル基に酸が付加した酸付加塩の形態で使用することもできる。

10 【0016】このようなグアニジル基含有アルコキシランは特開平5-247066号公報記載の方法により製造することができる。この方法では、 $\text{X}^1 \text{X}^2 \text{X}^3 - \text{S i - Y - NH}_2$  で示されるアミノシラン化合物を出発物質とし、これに $\text{NC-N=C(SCH}_3)_2\text{NH}_2$  または $\text{NaN(CN)}_2$  を反応させて、上記一般式において $\text{Z}^1$  が $-\text{CN}$  であるシアノグアニジル基含有シラン化合物を合成する。 $\text{Z}^1$  がビグアニジル基であるシラン化合物は、このシアノグアニジル基含有シラン化合物を第1アミンと反応させることにより合成できる。

20 【0017】グアニジル基含有アルコキシランの好適な具体的としては、次のような化合物が例示される。

【0018】 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{S i}(\text{CH}_2)_3\text{NHC(=NH)NHZ}^1 \cdot \text{HCl}$

上記式において $\text{Z}^1 = -\text{CN}$  である化合物：<1>

上記式において $\text{Z}^1 = -\text{C}(=\text{NH})\text{NHZ}^2$  ( $\text{Z}^2$  はp-クロロフェニル基) である化合物：<2>

グアニジル基を含有するポリシロキサンは、一般式 $-\text{YSiO}-$  (式中、Xは $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  のアルキル基、Yはグアニジル基を含む1価の基) で示されるグアニジル基含有構成単位をポリシロキサン分子中に有する。ポリシロキサン1分子中のグアニジル基含有構成単位の数は特に制限されず、またその位置も連鎖内、連鎖末端あるいは側鎖であってもよい。このようなポリシロキサンは特開昭6-192428号に記載の方法によって製造することができる。この方法では、末端または側鎖にアミノ基を有するポリシロキサン（例、ジメチルポリシロキサン）を出発物質とし、上記のシラン化合物の合成と同様の反応を利用して、アミノ基にシアノグアニジル基を導入し、さらに必要であればシアノグアニジル基をビグアニジル基に転化することにより合成できる。別の方として、シリコーンの合成時に、原料シラン化合物の一部にグアニジル基を含有するシラン化合物を用いることによって、連鎖内にグアニジル基含有構成単位 $-\text{YSiO}-$  を有するポリシロキサンを得ることもできる。

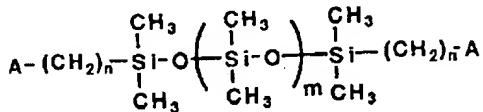
40 【0019】グアニジル基含有ポリシロキサンは、作業性的面などから、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $100 \sim 1,000,000$  センチストークス(cSt)、好ましくは $50 \sim 100,000$ cStのものを使用することが好ましい。このポリシロキサンもグアニジル基に酸が付加した酸付加塩であってもよい。

50 【0020】グアニジル基を含有するポリシロキサンの

好適具体例には、下記一般式で示されるものがある。

【0021】

【化1】

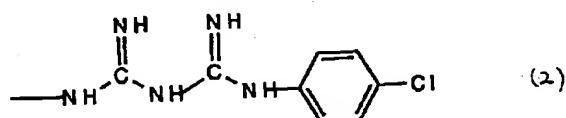
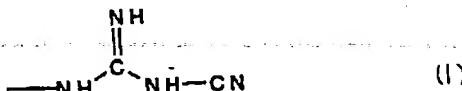


\* 【0022】上記式中、mは平均で20、n=3、Aは下記式(1)もしくは(2)で示されるグアニジル基を含有する基、またはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)であり、Aの約50%がグアニジル基を含有する基である。

【0023】

【化2】

\*



【0024】グアニジル基含有基として式(1)の基を有するポリシリコサン:<3>

グアニジル基含有基として式(2)を基を有するポリシリコサン:<4>

抗菌性成分で親水性無機粉末を表面処理する方法には、抗菌剤を適当な溶剤に溶解または分散させ、これに無機粉末を浸漬した後、溶媒を留去する方法がある。またはミキサー等で無機粉末を攪拌し、ここに抗菌剤を溶かした溶剤を滴下し、その後乾燥することによって行うことも可能である。処理温度は0~180℃、好ましくは60~100℃である。無機粉末表面と抗菌剤の結合性、密着性を向上させるには、処理の過程で熱をかけることが好ましい。

【0025】抗菌剤を溶解するのに使用する溶剤としては、水の他、エタノール、プロパンオール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、トルエン等の炭化水素類が挙げられる。

【0026】無機粉末に対する抗菌剤の割合は、通常は0.1~50重量%、好ましくは0.5~20重量%である。

【0027】本発明で使用する成分(1)は少なくとも2個のアルコキシ基を有する、ケイ素化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物である。

【0028】ケイ素化合物の例としては、テトラメトキシラン、メチルトリメトキシラン、ジメチルジメトキシラン、フェニルトリメトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ジメチルジエトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、イソブチルトリメトキシラン等、ならびにシランカップリング剤として知られる官能基を有するアルコキシラン化合物、例えばアーミノプロピルエトキシラン、ビニルトリエトキシラン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシラン、N-フェニルアーミノプロピルトリメトキシラン、などが挙げられ、特にテトラメトキ

シラン、テトラエトキシランが好適である。

【0029】また、成分(1)として使用できる少なくとも2個のアルコキシ基を有するチタン化合物およびジルコニウム化合物の例には、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシドなどのチタン酸およびジルコン酸エステル類がある。

【0030】これらの化合物は膜形成性であり、抗菌性成分を含有する無機粉末を、抗菌処理する材料の表面に塗膜として固着させることができる。膜を形成する成分として樹脂を使用した場合には、粉末成分のほとんどが樹脂膜の内部に埋まってしまい、良好な抗菌性が得難いが、アルコキシド化合物の場合、形成された膜の表面に細孔が数多く存在するため、粉末成分に結合あるいは吸着している抗菌剤と細菌類との接触が図れ、良好な抗菌性が得られるという特徴を有している。また、粉末成分の存在によりアルコキシドの架橋反応が阻害されないため、成膜性に優れ、膜の安定性が高く、抗菌効果の持続性も著しく向上する。

【0031】本発明表面処理組成物は、成分(1)および(2)を混合することによって得られる。成分(1)と成分(2)の混合割合は、成分(1)100重量部に対して成分(2)が0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部である。成分(2)の量がこれより少ないと良好な抗菌性が得られにくく、また、これより多いと成膜しにくい。

【0032】また、成分(1)および成分(2)のみの混合物でも表面処理組成物を得ることができるが、(1)溶媒を使用することで材料への処理に適した粘度に調整することができる。溶媒としては、溶解性、安定性に優れたアルコール類を用いることができる。具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール等があり、特にメタノール、エタノールが好ましい。溶媒の使用量は成分(1)100重量部に対して10~10000重量部の範囲が適当である。表面処理の対象、処理方法、成分(2)の量などに応じて上記範

囲内で選択することができる。

【0033】さらに、本発明の表面処理組成物には、アルコール溶媒以外の任意成分も存在させることができる。このような任意成分の例には、(c) 架橋促進剤および(e) 水があり、これらの1種もしくは2種以上の成分を使用することができる。架橋促進剤は、アルコキシ基の加水分解による架橋反応を促進する1種の触媒である。このような架橋促進剤の例としては、塩酸、硝酸等の無機酸類、酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類、ならびにアミンやアルカリ等の有機もしくは無機塩基類を挙げることができる。架橋促進剤を添加する場合、その最適使用量は架橋促進剤の種類によって異なるが、一般に成分(I) 100重量部に対して50重量部以下の量で使用する。前述したように、成分(I) の膜形成はアルコキシ基の加水分解による架橋結合により生じる。従って、水が存在すると加水分解が促進され、膜が迅速に形成されるので、所望により水を添加してもよい。ただし、水を添加しなくとも空気中の水分によりアルコキシランの加水分解は十分に進行する。水を添加する場合、その添加量は成分(I) 100重量部に対して50重量部までの範囲が適当である。これより多いと成分(I) が分離する等の問題が生じる。

【0034】本発明の表面処理組成物は、前述したアルコキシド成分(I) および抗菌剤で処理した親水性無機粉未成分(D)、ならびに必要に応じ、任意成分(N)～(e)の1種もしくは2種以上を混合することにより調製される。各成分はいずれも2種以上の混合物であってよい。この表面処理組成物は、その他の任意成分を少量さらに含有してもよい。このような添加成分としては、各成分の溶解性または安定性を高める助剤などがある。

【0035】本発明の表面処理組成物による材料の表面処理は、浸漬、噴霧、塗布などの通常の表面処理方法で実施すればよい。また、表面処理した後の加熱乾燥は、生成した膜の材料への結合を強固にする上で有効である。表面処理が適用される材料としては、金属、樹脂成形体、ガラス、紙、コンクリート、天然または合成繊維等の多様な材料が可能である。特に、従来の抗菌性付与方法では持続性の点で問題があった金属、樹脂成形体に対しても、持続性に優れた抗菌効果を付与しうる。

【0036】以下に実施例を示すがこれらは本発明を限定するものではない。

#### 【0037】

#### 【実施例】

#### 【0038】

【実施例1】グアニジル基を有するアルコキシランとして前記化合物<1>を使用し、この化合物 2.0g をエタノール10g に溶解した。この溶液を、平均粒径 0.05 μm のシリカ粉末（エロジル#200、日本エロジル社製）20g をミキサー中で攪拌下、室温で滴下し、得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した。乾燥して得られた粉末

の2gをテトラエトキシシラン20gと混合し、塗料を調製した。

【0039】この塗料を50×50×2mmのアクリル板にはけを使って塗布し、80°Cで30分間乾燥した。

【0040】得られたアクリル板を200mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した。このアクリル板の抗菌性は以下のようにして試験した。

#### 【0041】抗菌性試験

抗菌性を試験すべきアクリル板を滅菌容器に入れ、菌懸濁液（試験菌：クレブシエラ・ニューモニウム Klebsiella pneumoniae）0.1ml（菌数：約 $2.0 \times 10^7$ 個/ml）を接種し、恒温培養器内で35°Cにて18時間静置培養した。容器に滅菌水10mlを加え、振盪して水中に分散した生菌数を測定したところ、生菌は認められなかった。

#### 【0042】

【実施例2】実施例1で乾燥後に得られた粉末2gをテトラエトキシシラン10g、エタノール20g、水2g、1N塩酸0.1gと混合し、塗料を調製した。

【0043】この塗料を50×50×2mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0044】得られたアクリル板を200mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

#### 【0045】

【実施例3】前記<2>のグアニジル基含有アルコキシラン5.0gをエタノール10gに溶解し、この溶液を、平均粒径0.03μmのシリカ粉末（Al-oxide c、日本エロジル社製）20gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下し、得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した。乾燥した粉末の1.5gをテトラメトキシシラン10g、メタノール20g、水4g、トリエチルアミン0.1gと混合し、塗料を調製した。

【0046】この塗料を50×50×2mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0047】得られたアクリル板を200mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

#### 【0048】

【実施例4】前記<2>のグアニジル基含有アルコキシラン2.0gをエタノール10gに溶解し、この溶液を、平均粒径0.03μmの酸化亜鉛粉末（F-60、三菱マテリアル社製）10gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下した。得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した後、この2.0gをテトラエトキシシラン10g、メタノール20g、水2g、1N塩酸0.1gと混合し、塗料を調製した。

【0049】この塗料を50×50×2mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0050】得られたアクリル板を200mlの水中に1週

間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

## 【0051】

【実施例5】グアニジル基を有するポリシロキサンとして、前記化合物<3>を使用し、この化合物2.0 gをイソプロパノール4 gに溶解した。この溶液を、平均粒子径0.06 μmの酸化チタン粉末(p-25、日本エロジル社製)20 gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下した。得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した後、この4.5 gをアクリルシドキシプロピルトリメトキシシラン10 g、イソプロパノール20 g、水1 g、酢酸0.1 gと混合し、塗料を調製した。

【0052】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0053】得られたアクリル板を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

## 【0054】

【実施例6】前記<4>のグアニジル基含有ポリシロキサン5.0 gをイソプロパノール10 gに溶解して得られた溶液を、粒径0.5 μmのシリカ粉末50 gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下した。得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した後、この20 gをテトラエトキシシラン100 g、エタノール200 g、水10 g、1 N塩酸2 gと混合し、塗料を調製した。

【0055】この塗料を50×50 mmのアルミ箔に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0056】得られたアルミ箔を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

## 【0057】

【実施例7】実施例2において得られたアクリル板を、200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した。これをボテトデキストロース寒天培地上に置き、黴の胞子液(試験菌:アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger) 0.1 ml(胞子数:約2.0 × 10<sup>4</sup> 個/ml)を接種し、恒温培養器内で30°Cにて2週間静置培養した。黴の発育を観察したところ、アクリル板上に黴は発育せず、当初の美観を維持していた。

## 【0058】

【実施例8】実施例6で得られたアルミ箔を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥し、ボテトデキストロース寒天培地上に置き、黴の胞子液(試験菌:アスペルギルス・ニガー(Aspergillus niger) 0.1 ml(胞子数:2.0 × 10<sup>4</sup> 個/ml)を接種し、恒温培養器内で30°Cにて2週間静置培養した。黴の発育を観察したところ、アルミ箔上に黴は発育せず、当初の美

観を維持していた。

## 【0059】

【実施例9】前記<2>のグアニジル基含有アルコキシラン2.0 gをエタノール10 gに溶解し、これを粒径0.5 μmのシリカ粉末20 gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下した。得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した後、この2 gをジルコニウムテトラエトキシド10 g、エタノール20 g、水2 g、1 N塩酸0.1 gと混合し、塗料を調製した。

【0060】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0061】得られたアクリル板を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

## 【0062】

【実施例10】前記<4>のグアニジル基含有ポリシロキサン2.0 gをイソプロパノール10 gに溶解し、この溶液を、粒径0.5 μmのチタニア粉末20 gをミキサー中で攪拌下、室温で滴下した。得られた粉末を80°Cで2時間乾燥した後、この2 gをチタニウムテトラエトキシド10 g、エタノール20 g、水2 g、1 N塩酸0.1 gと混合し、塗料を調製した。

【0063】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0064】得られたアクリル板を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。

## 【0065】

【実施例11】実施例3において得られたアクリル板に、1000 ml/分の流量で5時間流水を板の表面に流した後、80°Cで30分間乾燥し、表面を観察したところ、外観に変化はなかった。この板を実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は認められなかった。

【0066】(比較例1)前記<2>のグアニジル基含有アルコキシラン5.0 gをエタノール10 gに溶解し、塗料を調製した。

【0067】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0068】得られたアクリル板を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80°Cで30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は3.1 × 10<sup>3</sup> 個/mlであった。

【0069】(比較例2)前記<4>のグアニジル基含有ポリシロキサン5.0 gをイソプロパノール10 gに溶解し、塗料を調製した。

【0070】この塗料を50×50 mmのアルミ箔に2回繰り返して噴霧し、80°Cで30分間乾燥した。

【0071】得られたアルミ箔を200 mlの水中に1週間

浸漬した後、取り出し、80℃で30分間乾燥した後、実施例1と同様にして生菌数を測定したところ、生菌数は $2.9 \times 10^4$  個/mlであった。

【0072】(比較例3)実施例2で得られた粉末1.5 gをアクリル樹脂9.0 g、イソプロパノール10 g、キシレン10 gに溶解し、塗料を調製した。

【0073】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80℃で30分間乾燥した。得られたアクリル板を実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は $5.1 \times 10^4$  個/mlであった。

【0074】(比較例4)実施例4で得られた粉末2 gをアクリル樹脂9.0 g、イソプロパノール10 g、キシレン10 gに溶解し、塗料を調製した。

【0075】この塗料を25×65×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、100℃で1時間乾燥した。

【0076】得られたアクリル板を実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は $1.1 \times 10^2$  個/mlであった。

【0077】(比較例5)前記<2>のグアニジル基含有アルコキシラン1.0 gとテトラメトキシシラン10 g、メタノール20 g、水4 g、トリエチルアミン0.1 gと混合し、塗料を調製した。

【0078】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、80℃で30分間乾燥した。

【0079】得られたアクリル板に1000 ml/分の流量で5時間流水を板の表面に流した後、80℃で30分間乾燥

し、表面を観察したところ、部分的に剥離している箇所が多数認められた。この板を実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は $3.8 \times 10^3$  個/mlであった。

【0080】(比較例6)実施例4で乾燥後に得られた粉末2.0 gをアクリル樹脂9.0 g、メタノール5 g、キシレン5 gと混合し、塗料を調製した。

【0081】この塗料を50×50×2 mmのアクリル板に2回繰り返して噴霧し、100℃で10分間乾燥した。

【0082】得られたアクリル板を200 mlの水中に1週間浸漬した後、取り出し、80℃で30分間乾燥した後、実施例1と同様にして抗菌性を試験したところ、生菌数は $7.1 \times 10^4$  個/mlであった。

【0083】

【発明の効果】本発明の表面処理組成物により材料を表面処理すると、グアニジル基含有抗菌剤を固定した粉末を皮膜形成成分と共に、材料表面に安定した皮膜として形成できるので、従来の方法では抗菌剤を長時間固定させておくことが困難であった材料に対しても抗菌性を長期間維持することができる。しかも、本発明で使用する皮膜形成成分は、表面に多孔を有するため、抗菌剤の効果を十分に発揮させることができる。このように本発明の表面処理組成物は、多様な材料に対して、グアニジル基に基づく優れた抗菌防黴性を長期にわたり保持することができるという、顕著な効果を有するものである。